

Cristalización de gemas en solución de alta temperatura: técnica del flujo

Gems crystallization from high temperature solutions: flux growth technique

M.^a Victoria López-Acevedo Cornejo

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, UCM, 28040 Madrid.
E-mail: vcornejo@eucmax.sim.ucm.es

PALABRAS CLAVE: Gemas, Crecimiento cristalino, Técnica del Flujo, Caja negra, Corindón, Rubí, Criolita.

KEY WORDS: Gems, Crystal growth, Flux growth technique, Black box, Corundum, Ruby, Cryolite.

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan las posibilidades de una variante del crecimiento en solución, a alta temperatura, conocida como técnica del flujo, en relación con la cristalización de gemas. Esta técnica se considera como una de las que mejor simula las condiciones naturales de formación de estos materiales. Se caracteriza porque el sistema parte de la disolución de un compuesto de alto punto de fusión, en una sal u óxido inorgánico fundido que se denomina flujo. La cristalización se produce por descenso de temperatura de esta disolución y además, en el caso de que el sistema no esté cerrado, por evaporación del flujo. El proceso se puede realizar en un horno capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1400° C, equipado con un sistema de programación para conseguir la velocidad de enfriamiento más apropiada. La imposibilidad de observar directamente dicho proceso constituye el principal inconveniente que plantea la técnica. Este problema se trata desde un punto de vista metodológico, como un ejemplo de "caja negra" y se definen los métodos que más información pueden proporcionar para su conocimiento. Desde esta perspectiva se analiza el proceso de cristalización del rubí, considerado históricamente como la más significativa de todas las gemas sintéticas, en un flujo de criolita.

ABSTRACT

We here discussed the different aspects regarding gem crystallization by flux growth. This method is one of the best to simulate natural conditions of gem formation. A high-temperature fusion compound is solved in a molten salt or inorganic oxide (flux). Supersaturation can be reached by: 1) a decrease in temperature; or 2) evaporation of the flux in an open system. Dissolution of the initial solid (Al_2O_3) is done in a muffle that can reach temperatures of up to 1400° C. The muffle has a programme designed to obtain the most suitable cooling rates. A main problem of this method relates to the impossibility to directly observe the process (which occurs within the muffle). However, direct observations (input – output data) coupled to theoretical considerations (black-box approach) offer some insights into the process.

A series of experiments were designed to obtain crystallization of ruby from cryolite flux. The high solubility of Al_2O_3 in molten cryolite (Na_3AlF_6), coupled to the fact that the process takes place at temperatures well below the melting point of pure Al_2O_3 , are the two main reasons to regard cryolite as an ideal flux to obtain corundum crystals. Cr_2O_3 is used as dopant agent to obtain the characteristic red colour of ruby. Three different mixtures of these reagents have been tested at different temperatures and cooling rates. The identification and characterization of the products was done by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersed energy chemical microanalysis, X-ray diffraction (DRX), and microRaman (mR).

Red, pink, and colourless corundum, cryolite, and decomposition products (diaoyudaoite, $NaAl_3O_{11}$, villiaumite, NaF, etc.) were obtained as the result of our experimental work (Table 1). Ruby crystals formed simultaneously from a high-temperature solution and a vapour phase, within a heated platinum vessel. On the upper wall and on the lid of the crucible, the crystals grow from a vapour phase, whereas at the bottom the crystals grow from the liquid phase. The vapour phase is mainly formed by $Al_2O_3(g)$, $Na_3AlF_6(g)$, and to a lesser extent, by decomposition products (g). Formation of the vapour phase induces a variation in the rate [solution/flux], which in turn results in supersaturation. The crystals obtained from vapour are well developed. They form hexagonal plates and polyhedral morphologies (Lám. I, figs. 1 and 5). On the other hand, the crystals formed from the solution display morphologies

including hopper-type crystals, aggregates, and glassy forms (Lám. I, figs. 1 and 5). The different morphologies suggest three types of growth mechanisms: 1) spirals; 2) two-dimensional nucleation; and 3) continuous growth. All of them may form in one single experiment, which suggests variable rates of supersaturation. Crystallinity and density of nucleation are improved when less pronounced time-temperature ramps are used.

1. INTRODUCCIÓN

De todas las especies minerales conocidas hay unas 70 que poseen cualidades de belleza, durabilidad y rareza como para ser consideradas de interés gemológico. Debido a su escasez y al interés que despiertan estas cualidades, se conocen numerosos intentos, algunos muy antiguos, de simularlas artificialmente o de buscar imitaciones. Desde un punto de vista comercial, sin embargo, el primer éxito en la síntesis de una gema con equivalente natural, no se obtuvo hasta el año 1902 en que Verneuil publicó la descripción del método de fusión por llama, que lleva su nombre, para la producción de rubíes.

Durante este mismo período se desarrolló otra técnica de crecimiento, en solución de alta temperatura, también conocida como técnica del "flujo", aunque no es hasta después de la II Guerra Mundial, cuando las esmeraldas sintetizadas con este procedimiento por la casa Chatham de San Francisco, entran en el mercado de las gemas. Seguidamente lo hacen las de la casa Linde en USA, Gilson en Francia y otras producidas en la URSS, y Japón mediante otra variante del crecimiento en solución, denominada "hidrotermal" (NASSAU, 1969-76).

En la actualidad se pueden encontrar en el mercado equivalentes sintéticos de casi todas las especies más importantes, que incluyen esmeraldas y otros berilos de colores, rubíes, zafiros azules y de fantasía, alejandrita, espinela, diferentes variedades del cuarzo, ópalo, turquesa, lapislázuli, coral, marfil, etc. Los diamantes de calidad gema también han sido sintetizados (1970) y es previsible que entren en el mercado en un futuro no muy lejano (ELWELL, 1979). Sin embargo, aunque desde un punto de vista comercial parece que el tema está muy avanzado, se desconocen la mayoría de los detalles relativos a los diferentes procesos implicados que guardan celosamente las casas que los han desarrollado (KANE, 1983-85-87; KOIVULA, 1985). En este sentido se puede destacar, además, la ausencia de firmas espa-

ñolas dedicadas a la manufactura de materiales con interés gemológico.

Por otra parte, los productos sintéticos modernos son tan parecidos a los naturales que las reglas de distinción empleadas hasta la fecha han perdido validez y se imponen las investigaciones basadas en comparar unos y otros para dilucidar sus respectivas condiciones de crecimiento y desarrollar nuevos criterios de diferenciación. Si se enumeran los métodos de síntesis utilizados para la obtención de estos materiales, se comprueba que las condiciones de formación son muy diferentes de las naturales. Estas diferencias se reflejan en las propiedades de los productos obtenidos y sirven de base para su identificación. Por esta razón, la tendencia actual de las casas dedicadas a ello, es a dificultar dicha identificación, a base de eliminar diferencias, simulando las condiciones naturales en la medida de lo posible, o bien de inducir artificialmente los rasgos naturales más característicos (SUNAGAWA, 1982).

El proceso de crecimiento en medios naturales se caracteriza porque tiene lugar, esencialmente, a partir de fases en solución (el crecimiento a partir de un fundido puro no se produce en la naturaleza y la cristalización en estado sólido puro está también muy restringida). Estas soluciones son generalmente muy complejas y las temperaturas pueden ser de moderadas a relativamente altas, pudiendo intervenir muchos otros factores adicionales.

En contraste, las gemas sintéticas se producen bajo condiciones muy diferentes, mucho menos complejas. Teniendo esto presente, se han desarrollado una serie de métodos que permiten la cristalización a partir de soluciones y que son los más indicados para simular las condiciones naturales. Dentro de estos se distinguen tres variantes: solución acuosa de alta temperatura y presión (hidrotermal), solución de alta temperatura (flujo) y solución de alta temperatura y presión (HURLBUT, Jr. & KAMMERLING, 1991; MULLIN, 1993).

A partir de estas se han podido obtener materiales de calidad como para su utiliza-

ción en joyería o de bajo coste, con aplicaciones técnicas o docentes. Entre estos materiales se distinguen las gemas sintéticas con equivalente natural y las artificiales que no lo tienen pero que, sin embargo, poseen otras cualidades de interés gemológico como belleza y durabilidad. Dentro de éstas se pueden mencionar los granates sintéticos que se utilizan para imitar al diamante y los vidrios artificiales que, además, constituyen las gemas de imitación por excelencia.

Teniendo en cuenta que las características del proceso de cristalización influyen decisivamente en las propiedades de los productos obtenidos, resulta que no solo se ha conseguido aumentar el parecido entre ejemplares sintéticos y naturales, sino que este tipo de pruebas proporcionan a su vez, nuevos datos acerca de dichos procesos, con aplicaciones mineralógicas y en Ciencias de la Tierra en general.

En este trabajo se analizan las posibilidades de la técnica del flujo en relación con este contexto, su campo de aplicación, ventajas, inconvenientes, limitaciones e infraestructura necesaria. A partir de dicho análisis se interpretan los resultados obtenidos en una serie de experimentos destinados a obtener la cristalización, mediante la técnica descrita, de la variedad de corindón más significativa en el mundo de las gemas sintéticas: el rubí.

2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA TÉCNICA DEL FLUJO

Las primeras descripciones de la técnica se remontan a 1877 en que Edmund Freymy y Charles Feil sintetizaron rubíes no comerciales, de pequeño tamaño y con numerosas impurezas, a partir de una disolución de óxido de aluminio en óxido de plomo fundido. Este proceso no era el mismo método del flujo que conocemos hoy, ya que difundían aire atomizado en la mezcla. La técnica continuó desarrollándose desde entonces, aunque no fue hasta 1960, en que experimentó el impulso definitivo, motivado sin duda por la necesidad de obtener rubíes sintéticos para la fabricación de rayos láser.

La técnica se basa en la alta solubilidad de compuestos de elevado punto de fusión en ciertas sales y óxidos inorgánicos de menor punto de fusión. De esta forma, se podrán tener disoluciones en las que cristalicen com-

puestos de elevado punto de fusión a temperaturas muy inferiores a la de éste. La sobresaturación necesaria para ello se logra por descenso de temperatura, mientras que la perfección, tamaño y densidad de nucleación dependen de la velocidad de enfriamiento.

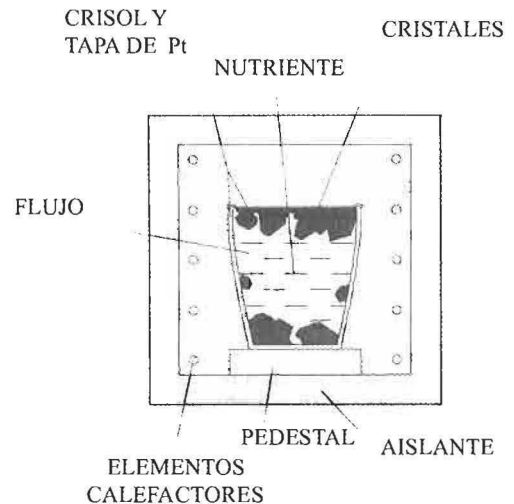


Fig. 1.—Esquema del horno y dispositivos necesarios para la cristalización de gemas mediante la técnica del flujo.

—Muffle and other devices used in gem crystallization (flux method).

Este proceso se puede realizar en una simple mufla, con resistencias que permitan alcanzar temperaturas de hasta 1400° C, equipadas con algún sistema de programación para conseguir la velocidad de enfriamiento más idónea.

La disolución se prepara a partir del producto que se pretende obtener y el flujo o conjunto de compuestos que, una vez fundidos, actuarán como disolvente. Además se introducen otros componentes como dopantes para dar color o como aditivos para conseguir otros efectos (como asterismo, inclusiones, etc.). Esta mezcla se introduce en un crisol de algún material inerte que no se altere en el transcurso del proceso (DIÉGUEZ & ALBELLA, 1993), se cubre con una tapa del mismo material y se lleva al horno donde tendrá lugar el proceso de cristalización (Fig. 1). Aunque el método permite obtener monocristales sin necesidad de semilla hay sistemas que posibilitan la incorporación de un germen

en el crisol y que aumentan, por tanto, las perspectivas de tamaño y perfección.

2.1. Ventajas e inconvenientes

Además de ser una de las técnicas que mejor reproduce las condiciones naturales, tiene otras ventajas como son: la sencillez y bajo coste de los materiales involucrados (básicamente: una mufla, crisoles especiales y reactivos), el que permite rentabilizar los experimentos al poder realizarse varios simultáneamente (esto sólo depende del tamaño de la cámara de trabajo), la posibilidad de utilizar semilla y que la velocidad de crecimiento no es demasiado alta (se controla con el descenso de temperatura) por lo que se pueden obtener muy buenos ejemplares.

Como contrapartida, esta lentitud del crecimiento hace que no sea muy rentable comercialmente. Otro problema que plantea es el de la contaminación de los cristales por el flujo, aunque en la actualidad hay algunas casas comerciales que han sido capaces de eliminarlo (NASSAU, 1969). Sin embargo el inconveniente más importante se deriva de la imposibilidad de observar el proceso directamente y de que, en el caso concreto de la cristalización de gemas, la bibliografía tampoco es lo suficientemente explícita, por lo que la selección de materiales y otras condiciones experimentales se basan en pruebas de ensayo-error. Estas últimas desventajas merecen una consideración aparte ya que pueden condicionar de manera definitiva el desarrollo de la investigación.

2.1.1. La técnica como un problema de caja negra.

Desde un punto de vista metodológico, la técnica se puede considerar como un ejemplo de "caja negra", en el que se conocen las variables de entrada y la información de salida, relacionadas por un subsistema desconocido, es decir, por la solución que evoluciona oculta en el interior de los cristalizadores.

Las variables iniciales más relevantes son: composición y concentración de los componentes del flujo, composición del soluto, composición de dopantes y aditivos, proporción relativa de los diferentes componentes, peso total, tamaño de grano, grado de homogeneización y finalmente, condiciones de temperatura-tiempo a las que van a ser sometidas.

La información de salida se reduce a: posición de los productos sólidos, densidad de nucleación, morfología y textura, grado de cristalinidad y composición química y mineralógica.

Mientras que de la solución se desconocen todas las condiciones y mecanismos físico-químicos implicados en un punto y tiempo dados, es decir: reacciones que tienen lugar, descomposiciones, formación de volátiles, concentración de los nuevos productos, sobresaturación, velocidad de sobresaturación, etc.

La información acerca de este subsistema se puede obtener por métodos directos, indirectos y teóricos:

Los *métodos directos* se basan en el control "in situ" de las variables que intervienen. Plantean el problema de que para aplicarlos es necesario romper el proceso.

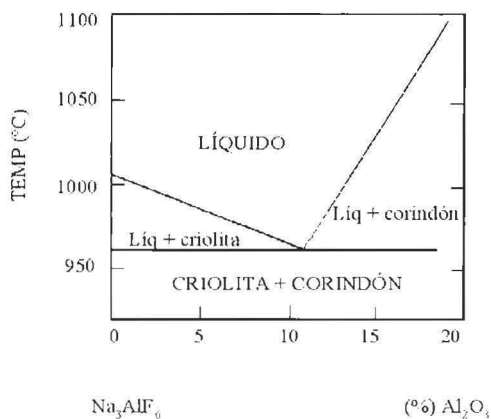


Fig. 2.-Diagrama de fase del sistema $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$, (FOSTER, 1960).

-Phase diagram for the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FOSTER, 1960).

Esto hace que sean excesivamente trabajosos y lentos pues cada dato se obtiene a partir de un experimento diferente.

Un ejemplo de aplicación de este tipo de métodos en una situación muy próxima al caso que nos ocupa, lo tenemos en el trabajo realizado por FOSTER (1960) para determinar, a base de un elevado número de experimentos individuales, los puntos del diagrama de fase criolita-alúmina más utilizado en este tipo de sistemas (Fig. 2).

Los *métodos indirectos* se basan en relacionar la información obtenida a partir de

resultados o medidas externas con las condiciones de crecimiento. Tienen el inconveniente de que la información que se obtiene a partir de ellos es siempre de carácter cualitativo.

Un ejemplo de aplicación de este tipo de métodos son los trabajos realizados por WATANABE & SUNAGAWA (1982) que establecen estas relaciones a partir del estudio de microfotografías de superficies de corindones, crecidos en un flujo de criolita. En la

crecimiento de un cristal a partir de la técnica del flujo (TOLKSDORF, 1994).

Las previsiones teóricas, sin embargo, no siempre coinciden con las observaciones experimentales ya que pueden intervenir otros factores no controlados que complican el desarrollo de los procesos. Los datos obtenidos por métodos indirectos además de cualitativos son, por lo general, insuficientes y los obtenidos por métodos directos, además de costosos, están siempre ligados a

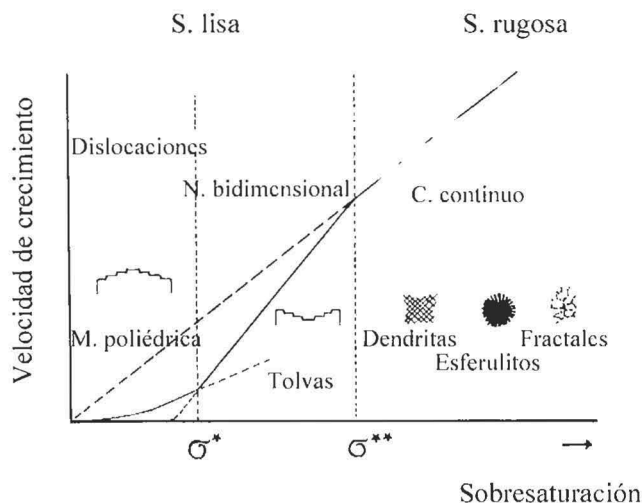


Fig. 3.-Esquema ilustrativo de las relaciones entre velocidad de crecimiento y sobresaturación (σ^* y σ^{**} son valores críticos), rugosidad de superficie (lisa y rugosa), mecanismos de crecimiento (dislocaciones, nucleación bidimensional y continuo) y morfologías tipo (poliédrica, tolvas, dendríticas, esferulíticas y fractales), (SUNAGAWA, 1994).

—Schematic diagram illustrating the general relationships between the driving forces (σ^* and σ^{**} are critical values) of growth mechanisms, interface roughness and morphologies of crystals (polyhedral, hopper, dendritic, spherulitic and fractal) (SUNAGAWA, 1994).

figura 3 se muestra el modelo utilizado en esta ocasión para interpretar los resultados obtenidos.

Otro ejemplo serían los estudios de transferencia de calor o del ambiente térmico existente en la cámara de trabajo, basados en mediciones realizadas en diferentes tiempos y en diferentes puntos de la misma.

En lo que se refiere a los *métodos teóricos*, se aplican las mismas leyes y modelos que regulan el comportamiento de las soluciones acuosas. En la figura 4 se muestra esquemáticamente un diagrama de fase con las tres vías posibles para alcanzar la sobresaturación necesaria para la nucleación y el

unas condiciones experimentales muy específicas. Por esta razón, parece que el procedimiento más eficaz es combinar y extrapolar la información obtenida a partir de todos ellos.

3. APLICACIÓN DE LA TÉCNICA PARA LA OBTENCIÓN DE RUBÍES

3.1. Diseño experimental

A partir de las consideraciones anteriores se ha diseñado una serie de experimentos para la obtención de rubíes mediante la téc-

nica descrita. La elección de reactivos, concentraciones, temperaturas, rampas de temperatura y demás condiciones y útiles necesarios, se ha realizado inicialmente a partir de los datos bibliográficos disponibles, aun-

Con respecto al flujo se tiene que la elevada solubilidad del óxido de aluminio (Al_2O_3) en criolita (Na_3AlFe) fundida, es la clave del proceso “Hall-Heroult” para la preparación comercial del aluminio metal.

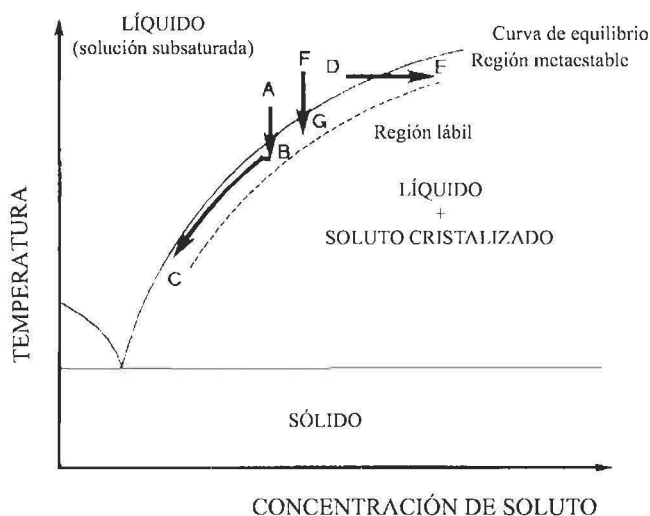


Fig. 4.—Posibilidades de crecimiento en solución de alta temperatura: A → B → C, el crecimiento se produce por enfriamiento lento que mantiene a la solución en la región metaestable y que posibilita el que la concentración de soluto pueda disminuir paralelamente a la curva de equilibrio. D → E, por evaporación del flujo a partir de una solución subsaturada, se aumenta la relación soluto/solvente hasta alcanzar la región metaestable, donde una semilla podrá crecer, siempre que exista algún mecanismo para mantener constante dicha relación. F → G, al crear un gradiente de temperatura vertical la solución entra en la región metaestable. El cristal puede crecer en la región “más fría”, generalmente a expensas de un nutriente adicional situado en la región de mayor temperatura, que mantiene constante la relación soluto/solvente. (Estos dos últimos procesos se producen a temperatura constante), (TOLKSDORF, 1994).

—Binary phase diagram showing three possibilities for crystal growth from high temperature solutions: A → B → C, crystal growth by slow cooling when temperature is decreased from A to B and growth occurs along the arrow to C at varying growth temperature. D → E, crystal growth by flux evaporation when the solvent (or a part of it) is evaporating, and the solute concentration increases from D to E (temperature is constant). F → G, crystal growth by vertical temperature gradient transport when the crystal grows in a cooler region G, and the crystallized material is replaced at a hotter region F, generally from a polycrystalline nutrient (temperature is constant) (TOLKSDORF, 1994).

que posteriormente hubo que introducir algunas modificaciones en función de los resultados y de otros imperativos surgidos durante el desarrollo de la investigación.

En el caso del rubí, su elección obedece a que es la variedad de corindón (Al_2O_3) que ha sido objeto de los más variados intentos de síntesis y de hecho representa el primer logro en la producción de gemas sintéticas del que se tienen, incluso, referencias muy anteriores a la publicación del método de Verneuil (MARC GAUDIN, 1837. Citado por HURLBUT, Jr. & KAMMERLING, 1991).

Este proceso tiene lugar a una temperatura marcadamente inferior a la que corresponde al punto de fusión de la alúmina pura por lo que la criolita resulta ser un solvente adecuado, que ha sido utilizado con éxito (ARLETT *et al.*, 1967; WATANABE *et al.*, 1974-82), para la obtención de cristales de corindón mediante la técnica del flujo. Otra razón que justifica el que haya sido seleccionada para la realización del presente trabajo, es que se trata de un mineral con una estructura del tipo perowskita, de gran actualidad tanto desde el punto de vista geológico como para

la ciencia de los materiales ya que exhibe además, una conducta muy especial (transiciones de fase y movilizaciones atómicas asociadas a ellas, etc.) responsable de sus peculiares propiedades mecánicas y eléctri-

horno equipado con un sistema para programar y controlar el ascenso-descenso de temperatura. En la figura 5 se representan las curvas temperatura-tiempo programadas en cada caso.

Tabla I.—Resultados obtenidos.
—Results.

Experimento Nº	POSICIÓN DE LOS CRISTALES	MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN
I	<i>Borde superior del crisol</i>	• Láminas irregulares de corindón, según (0001). Espesor micrométrico y diámetro ≤ 5mm. Color rosa. Numerosas dislocaciones helicoidales (Lám. I, fig.1) • Cristales de diaoyudaoita que nuclean sobre las placas de corindón.
	<i>Residuo sólido</i>	• Octaedros en tolva de Villiaumita (Lám. I, fig. 2). • Agregados esferulíticos y en ovillo de placas de corindón. Con material vítreo y granos isótropos intercalados, en los que se identifican criolita y derivados (Lám. I, figs. 3 y 4).
II	<i>Borde superior del crisol</i>	• Placas hexagonales de corindón, incoloras y rojizas (Lám I, fig. 5). • Costra amarilla compuesta por derivados de la criolita,
	<i>Residuo sólido</i>	• Rosetas y placas de corindón, color rosa o incoloras. Espesor micrométrico y diámetro ≤ 7mm. Con material vítreo intercalado, formado por criolita y sus derivados. Color amarillo (Lám I, fig. 6).
III	<i>Borde superior del crisol</i>	• Placas y cristales idiomorfos de corindón. Color rojo. • Costra amarilla, compuesta por derivados de la criolita.
	<i>Residuo sólido</i>	• Aglomerado policristalino, formado predominantemente por pequeños y mal desarrollados cristales de corindón

cas (SPEARING, STEBBINS & FARNAN, 1994). Finalmente, se ha utilizado óxido de cromo (Cr_2O_3) como dopante, para obtener el color rojo característico del rubí.

A partir de estos reactivos (Al_2O_3 - Na_3AlF_6 - Cr_2O_3) se prepararon tres mezclas con las siguientes proporciones (expresadas en %): I. 10:88:2, II. 12:86:2 y III. 26:72:2, respectivamente. 30 gr de cada una de estas mezclas se introdujeron en crisoles de Pt-Ir ($h = 4$ cm y $\varnothing = 3,6$ cm) se cubrieron con una tapa del mismo material y se sometieron a diferentes temperaturas en el interior de un

Los productos obtenidos fueron separados mecánicamente del crisol y posteriormente, se identificaron mediante lupa binocular, microscopía óptica de transmisión y reflexión, microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis químico por energía dispersiva de rayos X, difracción de rayos X (DRX) y microRaman (mR) (PRIETO COLORADO *et al.*, 1999).

3.2. Resultados

Mediante la técnica y las condiciones descritas se han obtenido: corindón (Al_2O_3),

criolita (Na_3AlFe) y diversos compuestos procedentes de la descomposición de ésta, como diaoyudaoita ($\text{NaAl}_7\text{O}_{11}$), villiaumita (NaF), etc. En todos los casos adoptan dos posiciones diferentes, situándose en el borde superior del crisol y en el seno del residuo sólido. El grado de cristalinidad, morfologías, tamaño y densidad de nucleación muestran, sin embargo, importantes variaciones para cada experimento. Estos resultados se recogen en la Tabla I. En la lámina I se pueden observar las morfologías más importantes.

3.3. Interpretación de los resultados

Proceso de cristalización. Los resultados obtenidos sugieren que el crecimiento se produce a partir de una fase vapor y en solución a alta temperatura:

Fase vapor. Es la responsable de los productos formados en el borde superior de los crisoles, fundamentalmente cristales de corindón (Al_2O_3) y, en menor proporción, otros derivados de la descomposición de la criolita (Lám. I, figs. 1 y 5).

Al pasar el Al_2O_3 a la fase vapor se produce en la solución un importante descenso de la relación [soluta]/[solvente] inicial. Esto significa que de acuerdo con el diagrama de equilibrio (Fig. 2) se debe producir un desplazamiento de los sistemas hacia la izquierda. Dicho desplazamiento se confirma efectivamente a partir de los resultados obtenidos en el residuo sólido.

Solución a alta temperatura. Da lugar al residuo sólido que consiste en una mezcla de corindón, criolita y productos derivados de la descomposición de ésta, con diferentes grados de cristalinidad y características morfológicas que dependen de cuáles hayan sido las condiciones experimentales:

Experimento I. Se realizó empleando una concentración de Al_2O_3 muy próxima al punto eutéctico del diagrama de equilibrio (Fig. 2). Al calentar la mezcla hasta 1200°C se vaporiza la práctica totalidad de dicho Al_2O_3 inicial (en la figura 2 se comprueba que esta mezcla se licúa a menos de 1000°C) $\Rightarrow$ El sistema se aleja del eutéctico y se sitúa en la región de estabilidad de la criolita.

Al descender la temperatura cristalizan corindón, criolita y los productos derivados de su descomposición (que llevaría asociadas

reacciones del tipo: $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \Leftrightarrow 2\text{NaF} + \text{NaAlF}_4$) formando agregados de placas, octaedros en tolva (Lám. I, figs. 2 a 4) y material vítreo. La baja cristalinidad de estos materiales se justifica por la excesiva velocidad de enfriamiento. A partir de la curva temperatura/tiempo correspondiente (Fig. 5) se comprueba como esta última se dejó descender libremente hasta la temperatura ambiente.

Experimento II. Se realizó empleando una concentración de Al_2O_3 que corresponde a la región derecha del diagrama de equilibrio (Fig. 2). La mezcla se calienta hasta 1100°C . Esta diferencia de $\approx 100^\circ\text{C}$ con respecto al experimento I, justifica el que todos los fenómenos descritos en éste (Al_2O_3 en fase vapor, disminución de [soluta]/[solvente], etc.) se produzcan igual pero en menor grado $\Rightarrow$ En este caso el sistema se desplaza hacia la izquierda del diagrama, aproximándose al eutéctico (Fig. 2).

Al descender la temperatura cristaliza corindón, formando grandes placas aisladas y agregados en roseta (Lám. I, fig. 6). La velocidad de enfriamiento es notablemente inferior a la de los otros experimentos (Fig. 5). Esto justifica el mayor tamaño y perfección de los cristales obtenidos. A medida que éstos se forman, el líquido se va enriqueciendo en criolita y los productos derivados de su descomposición que solidifican en el eutéctico y constituyen la pasta vítrea que se observa entre las placas (Tabla I).

Experimento III. Se utilizó un exceso de Al_2O_3 para minimizar el efecto de la fase vapor en la relación de concentraciones y para incrementar la posibilidad de obtener ejemplares de mayor tamaño. Sin embargo, el enfriamiento se produjo demasiado rápido (Fig. 5), se sobrepasó la región metaestable y la densidad de nucleación resultó excesivamente alta (Fig. 4), obteniéndose un aglomerado policristalino (Tabla I).

Comparando las curvas de temperatura/tiempo correspondientes a los experimentos II y III (Fig. 5), se pone de manifiesto que hasta los 1050°C se ha utilizado en ambos la misma rampa y que, después del período de mantenimiento, se dejó descender libremente la temperatura del exp. III, aunque su concentración superaba en más del doble a la utilizada en el exp. II (26,6% y 12%, respectivamente).

Mecanismos de crecimiento. A partir de las morfologías obtenidas se interpretan

los siguientes mecanismos de crecimiento (LÓPEZ-ACEVEDO *et al.*, 1998):

Por *dislocaciones helicoidales* que se observan en las placas de corindón formadas a partir de la fase vapor (Lám. I, fig.1).

dos y además, algunas pueden darse conjuntamente en un mismo experimento, se interpretan como el resultado de un proceso complejo en el que la sobresaturación aumenta progresivamente, alcanzando los valores críti-

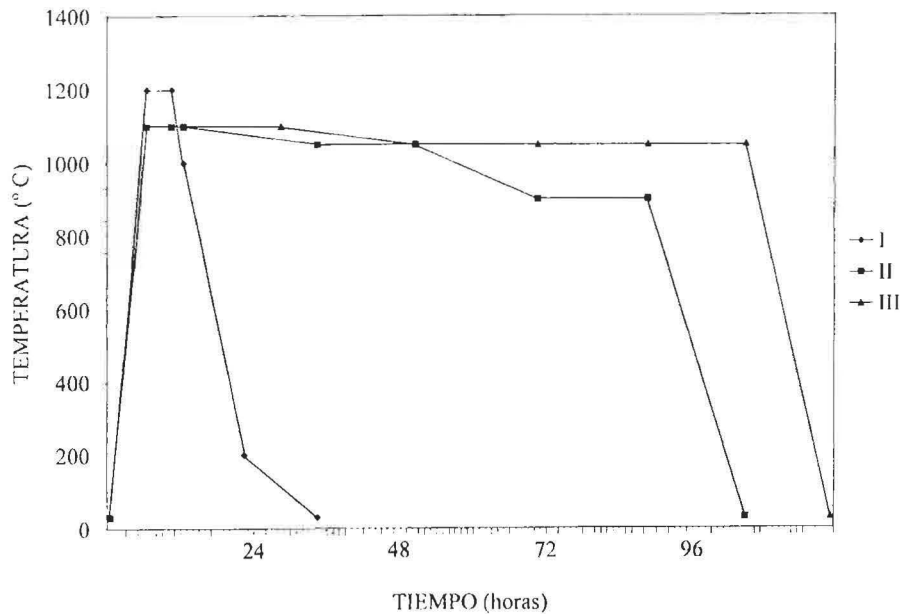


Fig. 5.-Curvas temperatura-tiempo, programadas en los experimentos I, II y III.
-Programmed temperature-time curves corresponding to I, II and III experiments.

Por *nucleación bidimensional* que se pone de manifiesto en los cristales en tolva de villiaumita que cristalizan en el seno de la solución (Lám. I, fig. 2).

Por *crecimiento continuo* que se manifiesta en los diferentes tipos de agregados que se forman en la solución (Lám. I, figs. 3, 4 y 6).

En la figura 3 se comprueba como la morfología de los cristales puede variar desde esferulítica hasta poliédrica a medida que disminuye la sobresaturación y que hay dos valores críticos de esta última que marcan el tránsito entre un mecanismo de crecimiento y otro. Estos valores críticos dependen de factores como el tipo de fase a partir de la que se produce el crecimiento o la dirección cristalográfica (SUNAGAWA, 1994). Puesto que las morfologías descritas corresponden tanto al corindón como a la criolita y deriva-

cos necesarios para la nucleación y el desarrollo alternativo de todos estos compuestos.

3.4. Problemas planteados y soluciones propuestas

A partir de las descripciones e interpretación anteriores se ponen de manifiesto una serie de problemas de diversa índole, no contemplados en la bibliografía, para los que se sugieren las siguientes soluciones:

- En un mismo crisol y en un mismo experimento tiene lugar el crecimiento en solución y a partir de una incontrolada fase vapor. La producción de dicha fase hace variar la relación de concentraciones soluto/solvente inicial, dificultándose la contrastación de los resultados con los datos que se pueden extraer del diagrama de estabilidad correspondiente. Una solución consistiría en

utilizar mezclas con un exceso del principal constituyente de esta fase vapor (Al_2O_3 , en los experimentos realizados).

– Al aplicar esta solución, se ha podido comprobar que la criolita fundida es capaz de disolver concentraciones de alúmina superiores a la máxima considerada en el diagrama de estabilidad. Esta posibilidad amplía notablemente las previsiones de tamaño y número de cristales posibles en nuestras condiciones de trabajo por lo que se impone una investigación encaminada a perfilar mejor este límite superior de la solubilidad.

– La sobresaturación se alcanza por dos vías: enfriamiento lento (inducido por nosotros) y evaporación incontrolada del flujo. Esta situación plantea el problema de que se desconoce la influencia de esta segunda vía en variables como la relación [soluta]/[solvente] inicial o el valor de la sobresaturación y su velocidad, que podrían llevar a la solución más allá de la zona de metaestabilidad, con el consiguiente aumento de la densidad de nucleación, etc. Este efecto se podría contrarrestar modificando las rampas de temperatura, pero para ello también resulta imprescindible un mayor conocimiento acerca del comportamiento del flujo en las condiciones de trabajo que podría obtenerse trabajando aisladamente con él.

– La baja cristalinidad de los materiales obtenidos en algunos casos, así como la elevada densidad de nucleación se mejoran notablemente al establecer unas velocidades de enfriamiento más moderadas.

– Finalmente, se ha podido comprobar la ineficacia de las soluciones que ofrece la bibliografía a la hora de recuperar los cristales adheridos al crisol o cementados en el

conjunto del residuo sólido. La solución de separarlos mecánicamente es muy poco recomendable por los daños que pueden sufrir los crisoles. Otra solución es utilizar crisoles manufacturados con aleaciones de Pt y otros metales como Au, Rh, etc. que resulten más antiadherentes que la tradicional de Pt-Ir.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT, proyecto nº PB96-0619. Quiero expresar mi gratitud, por su colaboración y desinteresado apoyo a los integrantes de este proyecto, Dña. Sol López, D. Juan Luis Martín-Vivaldi, D. Alberto Santos y D. Cristóbal Viedma. La preparación de muestras ha sido minuciosamente realizada por don Manuel Mora.

Recibido el día 21 de febrero de 2000

Aceptado el día 29 de mayo de 2000

BIBLIOGRAFÍA

- ARLETT, R. H., ROBBINS, M. & HERKART, P. G. 1967. Growth of Large Sapphire Crystals from Cryolite. *Journal of The American Ceramic Society*, **50** (1): 58-58.
- DIÉGUEZ, E. & ALBELLA, J. M. 1993. Preparación de cristales y películas delgadas. In: *Introducción a la Ciencia de los Materiales*. J. M. ALBELLA, A. M. CINTAS, T. MIRANDA & J. M. SERRATOSA, Eds. págs. 479-513. CSIC, Madrid.
- ELWELL, D. 1979. *Man-Made Gemstones*. 191 págs. Ellishorwood, Chichester.
- FOSTER, A. P. 1960. Cryolite-Alumina Phase diagram by Quenching Methods. *Journal of the American Ceramic Society*, **43** (2): 66-67.

LÁMINA I/PLATE I

Fig. 1.—Placas (0001) de corindón con dislocaciones helicoidales. (Microscopía óptica de reflexión).

—Corundum plates showing spiral dislocations (Reflection optical microscopy).

Fig. 2.—Cristales en tolva de villiaumita. (MEB).

—Hopper crystals of villiaumita. (SEM).

Fig. 3.—Esferulito de corindón con granos isotrópicos intercalados. (Microscopía óptica de transmisión).

—Spherulitic morphologies of corundum and isotropic round grains inside of them. (Transmission optical microscopy).

Fig. 4.—Agregado en ovillo de corindón (MEB).

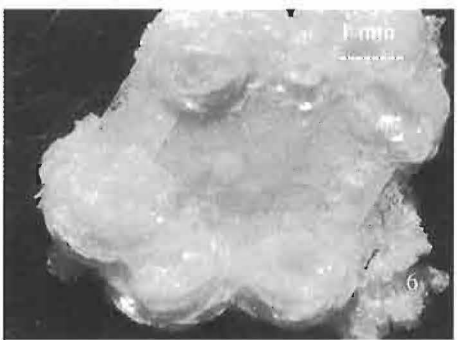
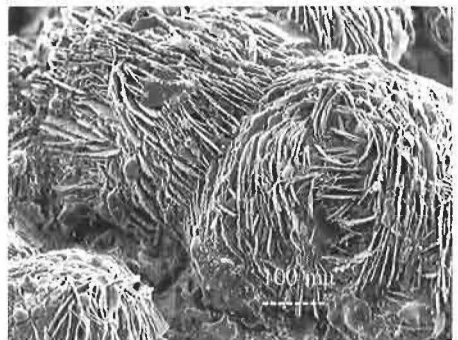
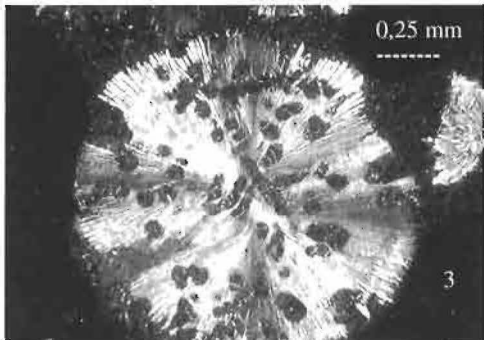
—Wool of ball morphology of corundum (SEM).

Fig. 5.—Placas hexagonales de corindón (Lupa binocular).

—Hexagonal corundum plates (Binocular lens).

Fig. 6.—Rosetas de corindón formadas sobre una gran placa del mismo material. (Lupa binocular).

—Corundum rosettes nucleated on a plate (Binocular lens).



- HURLBUT, C. S., Jr. & KAMMERLING, R. C. 1991. *Gem-mology*. 337 págs. John Wiley & Sons. New York.
- KANE, R. E. 1983. The Ramaura Synthetic Ruby. *Gems and Gemology*, **19** (3): 130-148.
- 1985. A preliminary Report on the New Lechleitner Synthetic Ruby and Synthetic Sapphire. *Gems and Gemology*, **21** (1): 35-39.
- KOIVULA, J. I. & KELLER, P. 1985. Russian Flux-Growth Synthetic Emeralds. *Gems and Gemology*, **21** (2): 79-85.
- LÓPEZ-ACEVEDO, V., LÓPEZ ANDRÉS, S., MARTÍN-VIVALDI, J. L., SANTOS, A. & VIEDMA, C. 1998. Cristalización de corindón a partir de un flujo de criolita. In *Proc. X Symp. GEC*. pág. 34. Andorra la Vella.
- MULLIN, J. W. 1995. *Crystallization*. 527 págs. Butterworth Heinemann, Oxford.
- NASSAU, K. 1969. "Reconstructed" or Geneva Rubi. *Journal of Crystal Growth*, **5**: 338-343.
- 1976. Synthetic emerald: the confusing history and the current technologies. *Journal of Crystal Growth*, **35**: 211-222.
- PRIETO COLORADO, A. C., FERNÁNDEZ SÁNCHEZ, E., LÓPEZ-ACEVEDO, V. & LÓPEZ ANDRÉS, S. 1999. Micro-Raman analysis of corundum crystallized by cryolite flux. In *Proc. Georaman'99. 4th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences*. págs 83-84. University of Valladolid. Valladolid.
- SPEARING, D. R., STEBBINS, J. F. & FARNAN, I. 1994. Diffusion and the Dynamics of Displacive Phase Transitions in Cryolite (Na_3AlF_6) and Chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$): multi-nuclear NMR Studies. *Physics and Chemistry of Minerals*, **21**: 373-386.
- STOKES, J. J. Jr. & FRANK, W. B. 1963. Spectroscopic investigation of the occurrence of sodium in the fumes above molten cryolite. In: *Extractive Metallurgy of Aluminum*, vol. 2. págs 3-14. Interscience Publishers. New York.
- SUNAGAWA, I. 1982. Gem materials, natural and artificial. In: *Current Topics in Materials Science*, vol. 10. E. KALDIS, Ed. págs. 1.081-1.231. North-Holland Publishing Company. Amsterdam.
- 1994. Investigations of Crystal Growth in Earth and Planetary Sciences. In: *Handbook of Crystal Growth*, vol 2a. D.T. J. HURLE, Ed. págs. 1-48. Elsevier Science B. V. North-Holland.
- TOLKSDORF, W. 1994. Flux Growth. In: *Handbook of Crystal Growth 2. Bulk Crystal Growth. Part A. Basic Techniques*. D.T.J. HURLE, Ed. págs. 565-611. Elsevier Science B. V. North-Holland.
- WATANABE, K. & SHUMIYOSHI, Y. 1974. Growth of single crystals from molten cryolite (Na_3AlF_6). *Journal of Crystal Growth*, **24/25**: 666-668.
- 1976. Relationship between habit and etch figures of corundum crystals grown from molten cryolite flux. *Journal of Crystal Growth*, **32**: 316-326.
- WATANABE, K., SHUMIYOSHI, Y. & SUNAGAWA, I. 1977. Growth mechanism of corundum crystals from cryolite (Na_3AlF_6) flux. *Journal of Crystal Growth*, **42**: 293-298.
- WATANABE, K. & SUNAGAWA, I. 1982. Surface microtopography of corundum crystals grown from cryolite flux. *Journal of Crystal Growth*, **57**: 367-378.